

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift

⑪ DE 3137809 A1

⑤① Int. Cl. 3:

C09 C 1/00

A 61 K 7/00

C 11 D 3/40

C 09 D 5/36

C 08 K 9/02

⑳ Aktenzeichen:

P 31 37 809.9

㉑ Anmeldetag:

23. 9. 81

㉒ Offenlegungstag:

31. 3. 83

㉓ Anmelder:

Merck Patent GmbH, 6100 Darmstadt, DE

㉔ Erfinder:

Bernhard, Horst, Dr., 4164 Schwarzenberg, AT

Behördeneigentlich

⑤① »Perlglanzpigmente, ihre Herstellung und ihre Verwendung«

Die Anmeldung betrifft Perlglanzpigmente mit grüner Pulverfarbe auf Basis von mit Metalloxiden beschichteten Glimmerplättchen, die eine Deckschicht aus Chrom(III)-oxid tragen, wobei die Chromoxid-Schicht mindestens 0,05 Mol.% Phosphat enthält. Die Pigmente werden dadurch hergestellt, daß ein mit Metalloxiden beschichtetes Glimmerpigment mit einer zusätzlichen Chrom(III)-hydroxid-Deckschicht belegt wird und daß das Pigment nach der Beschichtung mit Chrom(III)-hydroxid mit einer wäßrigen Lösung behandelt wird, die mindestens 0,05 Mol Phosphationen, bezogen auf 1 Mol Chrom(III) in der Schicht enthält. (31 37 809)

DE 3137809 A1

DE 3137809 A1

- 1 -

Merck Patent Gesellschaft
mit beschränkter Haftung
6100 Darmstadt

Patentansprüche

1. Perlglanzpigmente auf Basis von mit Metalloxiden beschichteten Glimmerplättchen, die eine Deckschicht aus Chrom(III)-oxid tragen, dadurch gekennzeichnet, daß die Chromoxid-Schicht mindestens 0,05 Mol.-% Phosphat enthält.
2. Perlglanzpigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Phosphatgehalt der Chromoxid-Schicht mindestens 0,1 Mol.-% beträgt.
3. Perlglanzpigmente nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Basispigment ein mit Titan-dioxid-beschichtetes Glimmerpigment ist.
4. Perlglanzpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Chromgehalt, berechnet als Cr_2O_3 , mindestens 5 Gew.-% beträgt.

5. Verfahren zur Herstellung von Perlglanzpigmenten mit grüner Pulverfarbe durch Beschichten von mit Metalloxiden beschichteten Glimmerpigmenten mit einer zusätzlichen Chrom(III)-hydroxid-Deckschicht und Calzinieren des so gewonnenen Pigments, dadurch gekennzeichnet, daß das Pigment nach der Beschichtung mit Chrom(III)-hydroxid mit einer wäßrigen Lösung behandelt wird, die mindestens 0,05 Mol Phosphationen, bezogen auf 1 Mol Chrom(III) in der Schicht enthält.
6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung mindestens 0,1 Mol Phosphat/Mol Chrom(III) enthält.
7. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß zur wäßrigen Suspension des mit Chrom(III)-hydroxid beschichteten Pigments eine entsprechende Menge Phosphationen zugegeben wird und die Suspension während etwa 0,5 bis 2 Stunden bei erhöhter Temperatur nachgerührt wird.
8. Verwendung der Perlglanzpigmente nach Anspruch 1 in Körperpflegemitteln.

23-00-01 3137809

3

Merck Patent Gesellschaft
mit beschränkter Haftung
D a r m s t a d t

11. September 1981

Perlglanzpigmente, ihre Herstellung und
ihre Verwendung

Merck Patent Gesellschaft
mit beschränkter Haftung
6100 Darmstadt

Perlglanzpigmente, ihre Herstellung und
ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft Perlglanzpigmente mit grüner Pul-
verfarbe, die auf der Plättchenoberfläche eine Deck-
5 schicht aus Chrom(III)-oxid tragen.

Solche Pigmente sind z. B. aus dem deutschen Patent
Nr. 14 67 468 an sich bekannt. Zur Herstellung derartiger
Pigmente werden mit Metalloxiden beschichtete Glimmer-
plättchen mit einer Deckschicht aus Chrom(III)-hydroxid
10 versehen, die beim Trocknen und Calzinieren der Pigmente
in eine Chrom(III)-oxid-Schicht überführt wird.

Um ein Pigment mit optimalen Perlglanzeigenschaften zu
erhalten, ist es notwendig, daß die die Beschichtung bil-
denden Primärteilchen eine Größe von unterhalb etwa
15 100 nm besitzen sollten, da bei größeren Teilchen eine
Streuung des einfallenden Lichts einsetzt, wodurch die
den Perlglanz bewirkenden Interferenzeffekte beein-

trächtigt werden. Während jedoch die Beschichtung mit Chromhydroxid so geführt werden kann, daß auch relativ dicke Hydroxidschichten in glatter Schicht auf die Unterlage aufgefällt werden können, ist es bisher nicht gelungen, daraus bei der Calzinierung eine geschlossene Chromoxid-Schicht zu erzeugen. Vielmehr entstehen beim Calzinieren durch Schrumpfungsvorgänge bei der Umwandlung von Hydroxid in das Oxid rissige körnige Überzüge, durch welche die Glanzeigenschaften der Präparate stark verschlechtert werden. In der rissigen und grobkörnigen Chromoxidschicht können auch keine Interferenzeffekte auftreten, so daß die färbende Chromoxidschicht den Basispigmentplättchen eher störend aufliegt.

Bisher war es nicht möglich, Chromoxid in der für eine kräftige Grünfärbung notwendigen Menge in geschlossener Schicht und in der nötigen Feinheit auf Perlglanzpigmente aufzubringen, um hochglänzende Pigmente mit den gewünschten Interferenzeffekten zu erhalten.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zu finden, nach dem auch Perlglanzpigmente mit einer Chromoxidschicht in ausreichender Dicke belegt werden können, ohne daß Glanz- und Interferenzeffekte beeinträchtigt werden.

Diese Aufgabe wurde durch die vorliegende Erfindung gelöst. Es wurde nämlich gefunden, daß überraschenderweise eine Chromhydroxidschicht, die vor dem Glühen mit Phosphationen beladen wird, sich beim Calzinieren zu einem gleichmäßigen transparenten Überzug verdichtet, wodurch Perlglanzpigmente mit grüner Pulverfarbe und sehr guten Glanzeigenschaften entstehen. Überraschenderweise wird dieser Effekt bereits mit relativ geringen Phosphatmengen erzielt.

Gegenstand der Erfindung sind daher Perlglanzpigmente auf Basis von mit Metalloxiden beschichteten Glimmerplättchen, die eine Deckschicht aus Chrom(III)-oxid tragen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Chromoxidschicht mindestens 0,05 Mol.-% Phosphat enthält.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Perlglanzpigmenten mit grüner Pulverfarbe durch Beschichten von mit Metalloxiden beschichteten Glimmerpigmenten mit einer zusätzlichen Chrom(III)-hydroxid-Deckschicht und Calzinieren des so gewonnenen Pigments, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Pigment nach der Beschichtung mit Chrom(III)-hydroxid mit einer wäßrigen Lösung behandelt wird, die mindestens 0,05 Mol Phosphationen/Mol Chromhydroxid in der Schicht enthält.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung dieser Perlglanzpigmente in Körperpflegemitteln.

Der Vorteil der erfindungsgemäßen Pigmente besteht darin, daß nunmehr nahezu beliebig dicke Chromoxidschichten aufgebracht werden können, ohne daß eine wesentliche Glanzverminderung eintritt. Im Gegenteil ist es so, daß die Chromoxidschicht aufgrund ihrer glatten einheitlichen Struktur und der kleinen Teilchengröße entsprechend ihrer Schichtdicke wesentlich zur Bildung der Interferenzfarbe beiträgt, wobei die optischen Gesetze für Interferenzen in dünnen Schichten gelten und wobei die Eigenfarbe des Chromoxids wie ein zusätzliches Filter wirkt.

5 Durch die Eigenfarbe der Chromoxidschicht besitzen die erfindungsgemäßen Perlglanzpigmente eine grüne Pulverfarbe, während sich die Interferenzfarbe aus der Gesamtschichtdicke der Metalloxidschicht und der Chromoxidschicht ergibt. Durch Auswahl des Basispigments und der Schichtdicke des Chromoxids kann daher sowohl die gewünschte Interferenzfarbe als auch die Farbsättigung der grünen Pulverfarbe beliebig gesteuert werden.

10 Als Basispigment kann an sich jedes mit Metalloxiden beschichtete Glimmerpigment dienen. Vorzugsweise werden jedoch mit Titandioxid beschichtete Glimmerpigmente verwendet. Bei den als Basispigmente verwendeten Glimmerschuppenpigmenten handelt es sich in der Regel um Glimmerschuppen mit einem Durchmesser von etwa 5 bis 200 µm und
15 einer Dicke von etwa 0,1 bis 5 µm, die mit einer Metalloxidschicht überzogen sind. Als Metalloxidüberzüge werden wegen des vorteilhaften Brechungsindex hauptsächlich Titandioxid bzw. Titandioxidaquate und/oder Zirkondioxid bzw. Zirkondioxidaquate verwendet. Zusammen mit diesen
20 Metalloxiden oder alternativ dazu können jedoch auch andere farblose oder ggf. auch farbige Metalloxide, wie z. B. SnO_2 , Al_2O_3 oder Fe_2O_3 verwendet werden. Ein besonders häufig eingesetztes Pigment ist z. B. ein Glimmerschuppenpigment, bei dem Glimmerschuppen mit einem
25 Durchmesser von etwa 5 bis 50 µm und einer Dicke von etwa 0,5 µm gleichmäßig mit einer gegebenenfalls hydratisierten Titandioxidschicht beschichtet sind, wobei die Glimmeroberfläche eine TiO_2 -Schicht von etwa 50 bis 500 mg TiO_2/m^2 trägt. Diese Perlglanzpigmente besitzen
30 je nach der Schichtdicke der aufgefällten Metalloxidschicht verschiedene Interferenzfarben. In der Regel handelt es sich um Produkte, die bei höheren Temperatu-

ren von etwa 600 bis 1000 °C calziniert sind. Alle diese Pigmente sind bekannt und z. B. in den deutschen Patentschriften 14 67 468, 19 59 998 und 20 09 566 und den deutschen Offenlegungsschriften 20 60 850, 21 06 613, 22 14 545, 22 15 191, 22 44 298, 23 13 331, 23 13 332, 24 29 762, 25 22 572, 25 22 573 und 26 28 353 beschrieben.

Durch die Beschichtung der Basispigmente mit Chromoxid wird die Interferenzfarbe des Basispigments verschoben in Bereiche, die größerer optischer Schichtdicke entsprechen. Dadurch entstehen insbesondere bei Verwendung von Basispigmenten mit blauer, grüner oder silberner Glanzfarbe besonders reizvolle Mischfarben. Grundsätzlich sind jedoch auch Basispigmente mit gelber oder rötlicher Interferenzfarbe für die Beschichtung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren geeignet und liefern Präparate, die für besondere kosmetische Zwecke eingesetzt werden können.

Die Beschichtung der Basispigmente mit Chromhydroxid erfolgt nach an sich bekannten Methoden. Da stabile wäßrige Lösungen von Chrom(III)-Salzen stark sauer sind, kann man entweder so vorgehen, daß die Aufschlammung des Basispigments in einer stark sauren Chrom(III)-Salzlösung langsam neutralisiert wird, wobei das dabei gebildete Chromhydroxid auf die Pigmentschuppen aufgefällt wird, oder es wird zur wäßrigen Aufschlammung des Basispigments gleichzeitig eine Chrom(III)-Salzlösung und eine Base zulaufen lassen, so daß in der Aufschlammung ein zur Ausfällung von Chromhydroxid geeigneter pH-Wert aufrechterhalten wird. Der pH-Wert bei der Fällung sollte oberhalb von 3 liegen, bevorzugt wird ein pH-Wert von zwischen 4,5 und 9. Zur Einstellung des pH-Wertes kann an sich jede Base verwendet werden. Beispielshaft werden genannt: Ammoniak (in Lösung oder gasförmig), Natronlauge oder Kalilauge. Bevorzugt wird Ammoniaklösung verwendet.

Zur Durchführung der Fällung kann im Prinzip jede Chrom(III)-Ionen-haltige Lösung verwendet werden, wobei darunter auch hydrolysierbare Chrom(III)-Komplexionen, wie z. B. der Amminkomplex zu verstehen sind. Vorzugsweise werden Chromchlorid- oder Chromalaunlösungen verwendet.

Die Chrom(III)-Ionen-haltige Lösung kann jedoch auch in der Aufschlammung des Basispigments in situ erzeugt werden, dadurch daß man eine Chrom(VI)-Ionen-haltige Lösung mit einem geeigneten Reduktionsmittel, wie z. B. Hydrazin reduziert. Dazu kann man z. B. Lösungen von Kaliumdichromat und Hydrazinsulfat entweder gleichzeitig zu der Aufschlammung so zudosieren, daß immer ein leichter Überschuß des Reduktionsmittels im Reaktionsgefäß vorliegt, oder es kann Chromat bzw. Hydrazinsulfat in der Aufschlammung vorgelegt werden und die andere Komponente zudosiert werden.

Gleich auf welche Weise die Fällung erfolgt, sollte die Fällungsgeschwindigkeit so eingestellt werden, daß zu jedem Zeitpunkt der Beschichtung nur so viel Chromhydroxid entsteht, wie auf der Pigmentoberfläche angelagert werden kann, ohne daß zusätzlich Keime in der Lösung entstehen.

Die Fällung des Chromhydroxids kann an sich bei jeder Temperatur zwischen Gefrier- und Siedepunkt der Aufschlammung vorgenommen werden. Es hat sich jedoch gezeigt, daß bei relativ tiefen Temperaturen Nebenfällungen auftreten können. Es wird deshalb bevorzugt bei erhöhter Temperatur, z. B. etwa 50 bis 100 °C, insbesondere etwa 60 bis 90 °C gearbeitet. Jedoch werden auch bei anderen Temperaturen in der Regel qualitativ gute Fällungen erreicht.

Nach Auffällung der gewünschten Chromhydroxidmenge wird noch etwa eine halbe Stunde nachgerührt, vorzugsweise auch bei erhöhter Temperatur um etwa 70 °C und es wird dann eine Phosphationen-haltige Lösung langsam zulaufen lassen. Zur Vervollständigung der Umsetzung mit der Chromhydroxidschicht sollte danach noch einige Zeit, z. B. etwa eine halbe bis eine Stunde bei erhöhter Temperatur gerührt werden.

Zur Lieferung von Phosphationen eignen sich sowohl Orthophosphorsäure als auch ihre primären, sekundären und tertiären Salze sowie auch polymere Phosphate. Voraussetzung ist lediglich, daß sie eine ausreichende Löslichkeit aufweisen, um in wäßriger Lösung in die Aufschlämmung des mit Chromhydroxid-beschichteten Basispigments eingebracht werden zu können. Geeignet sind neben Phosphorsäure z. B. KH_2PO_4 , $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NaPO}_3)_x$. Unabhängig von der Art des Phosphationen-haltigen Materials werden praktisch die gleichen Ergebnisse erzielt.

Welche Menge Phosphationen zugesetzt wird, richtet sich nach der Menge des aufgefällten Chromhydroxids. Es hat sich jedoch gezeigt, daß bereits eine sehr geringe Phosphatmenge geeignet ist, die gewünschte Verbesserung der Glanzeigenschaften der Pigmente zu bewirken. So wird bereits bei einer Menge von 0,1 % Phosphat, bezogen auf die zur Bildung von CrPO_4 notwendige stöchiometrische Menge, eine sehr deutliche Verbesserung erzielt. Bei etwa 0,5 % Phosphat wird bereits der volle Effekt erzielt. Durch eine weitere Erhöhung der Phosphatmenge können die Glanzeigenschaften der Pigmente nicht weiter verbessert werden, es wird aber andererseits auch kein negativer Einfluß einer höheren Phosphatmenge deutlich. So können ohne weiteres Mengen von bis zu 100 % der stöchiometrischen Menge und auch weit darüber zugesetzt werden, ohne daß das die Glanzeigenschaften der Präparate negativ beeinflusst. Bei sehr

- 10 - 11

hohen Phosphatmengen kann natürlich nicht mehr die gesamte Phosphatmenge in die Beschichtung aufgenommen werden. In jedem Fall sollte die Schicht mindestens 0,05 % Phosphat enthalten, vorzugsweise mindestens 0,1 %.

- 5 Nach der Beschichtung der Basispigmente mit Chromhydroxid und der erfindungsgemäßen Nachbehandlung mit Phosphationen werden die Pigmente auf übliche Weise gewonnen. In der Regel werden sie dazu abfiltriert, gewaschen und getrocknet und geglüht. Beim Glühen, das bei Temperaturen
10 von etwa 600 bis 1000 °C, vorzugsweise etwa 700 bis 900 °C erfolgt, wird die Chromhydroxidschicht entwässert und in Cr_2O_3 umgewandelt. Bei dieser Calzinierung, die üblicherweise für etwa eine halbe bis eine Stunde erfolgt, zeigt es sich, daß die erfindungsgemäßen Pigmente eine
15 rißfreie Schicht mit sehr guten Glanzeigenschaften besitzen. Insbesondere zeigen sich die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens bei solchen Pigmenten, die relativ dicke Chromoxidschichten tragen, da bei diesen die Gefahr der Rißbildung besonders groß ist, und die
20 nach bekannten Verfahren praktisch nicht mit befriedigenden Glanzeigenschaften herstellbar waren. So können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erstmals auch Chromoxid-beschichtete Pigmente mit guten Glanzeigenschaften hergestellt werden, die z. B. bis zu 60 %
25 Cr_2O_3 und darüber enthalten können. Die erfindungsgemäßen Pigmente sollten in jedem Fall einen Gehalt von mindestens 5 Gew.-% Cr_2O_3 besitzen.

- Die erfindungsgemäßen Pigmente können wie die bisher bekannten verwendet werden, also z. B. als Zusatz zu
30 Kunststoffen, Farben oder Lacken, insbesondere aber auch in der Kosmetik. Dabei werden die neuen Perlglanzpigmente in der Regel in Mengen zwischen 0,1 und 80 Gew.-%

zugesetzt. Übliche Zubereitungsformen sind z. B. Puder, Salben und Fettstifte, z. B. Lidschattenstifte, Lidschattenpuderkompakte, flüssige Zubereitungen für Lidschatten und Lidstrich, Make-up in Stiftform, 5 Make-up-Puderkompakte, Make-up-Emulsionen, Make-up-Fettgel, Lichtschutzemulsionen und Bräunungsemulsionen, Schaumbadkonzentrate mit Farbglanz und Hautpflegelotionen. Die erfindungsgemäßen Perlglanzpigmente zeichnen sich dabei durch ihre kräftige grüne Pulver- 10 farbe und ihre hervorragenden Glanzeigenschaften aus.

In den nachfolgenden Beispielen wird die Herstellung einiger erfindungsgemäßer Perlglanzpigmente beschrieben. Mit gleich gutem Erfolg lassen sich anstelle der dabei verwendeten Basispigmente auch andere Basispigmen- 15 te beschichten und ebenso sind andere Variationen der Verfahrensbedingungen entsprechend der vorangegangenen Beschreibung möglich.

Beispiel 1

Zu einer Suspension von 100 g eines TiO_2 -Glimmerpigments 20 mit blauer Interferenzfarbe (Plättchengröße 10 bis 60 μm , 50 % Glimmer, 50 % TiO_2) in 2 l Wasser wird bei 70 °C langsam, innerhalb von 2 Stunden eine Lösung von 175 g $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ in 0,6 l Wasser zulaufen lassen. Durch gleichzeitiges Zudosieren einer 5 %igen 25 NH_3 -Lösung wird der pH-Wert der Suspension konstant bei etwa 6 gehalten. Nach etwa halbstündigem Nachrühren wird innerhalb von 15 Minuten eine Lösung von 5 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ in 100 ml Wasser zugegeben und noch etwa 1 Stunde bei 70 °C gerührt. Danach wird filtriert, mit Wasser ge- 30 waschen, bei etwa 120 °C getrocknet und für 30 Minuten bei 840 °C gegläht.

5 Zur Beurteilung der Glanzeigenschaften wird das Pigment als etwa 2 %ige Suspension in einen Nitrozellulose-Acrylharzlack eingearbeitet und zu einer Folie von 500 µm Naßfilmdicke auf einer Karte ausgezogen und nach Trocknen des Films beurteilt. Dabei zeigt das ge-
mäß dem Beispiel hergestellte Pigment eine kräftige grüne Interferenzfarbe und einen lebhaften grünen Glanz.

10 Ein auf gleiche Weise hergestelltes Pigment, das jedoch nicht mit Phosphat behandelt wird, zeigt einen verringerten Glanz, wobei die Chromoxidbeschichtung zur Bildung der Interferenzfarbe kaum beiträgt.

Beispiel 2 a bis d

15 Eine Suspension von 10 kg eines TiO_2 -Glimmerpigment mit blauer Interferenzfarbe (Plättchengröße 10 bis 60 µm, 49 % Glimmer, 51 % TiO_2) in 200 l Wasser wird bei 75 °C langsam (Zulaufgeschwindigkeit 20 l/h) mit einer Lösung von $17,5 \text{ kg KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ in 80 l Wasser versetzt, wobei durch gleichzeitiges Zudosieren einer 5 %igen NH_3 -Lösung ein pH-Wert von etwa
20 6 aufrechterhalten wird. Während der Beschichtung mit Chromhydroxid werden nach verschiedenen Zeiten jeweils aliquote Teile der Suspension entnommen und getrennt, aber auf gleiche Weise aufgearbeitet. Dazu wird jede Probe mit $0,5 \text{ g Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O/g}$ Basispigment in der Probe
25 versetzt, nach halbstündigem Rühren filtriert, gewaschen, getrocknet und für 30 Minuten bei 880 °C gegläht. Dabei werden die folgenden Pigmente erhalten:

Probe-Nr.	Chromoxidbeschichtung	
	(g Cr_2O_3 /g Basispigment)	
5	2 a	0,168
	2 b	0,192
	2 c	0,222
	2 d	0,231
	2 e	0,242
	2 f	0,247
	2 g	0,266
10	Bei der Beurteilung der erhaltenen Pigmente entsprechend der in Beispiel 1 angegebenen Methode zeigt es sich, daß alle Pigmente einen guten Glanz und hohe Farbkraft besitzen, und daß mit steigender Chromoxidmenge die Interferenzfarbe in Richtung gelb verschoben wird, wie es der	
15	Entwicklung von optisch dickeren Schichten entspricht.	

Beispiel 3 a bis i

Es werden entsprechend Beispiel 1 Pigmente hergestellt, wobei jedoch in Abweichung von Beispiel 1 unterschiedliche Mengen $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ für die Nachbehandlung verwendet werden. In der folgenden Tabelle ist die Phosphatmenge, die für die einzelnen Pigmente verwendet wird, in Prozent der zur stöchiometrischen Umsetzung zu CrPO_4 notwendigen Menge angegeben.

	Probe-Nr.	Phosphatmenge
	3 a	0
	3 b	0,01 %
	3 c	0,1 %
5	3 d	0,5 %
	3 e	1,0 %
	3 f	2,0 %
	3 g	4,0 %
	3 h	10,0 %
10	3 i	100,0 %

Die Beurteilung der Pigmente entsprechend der in Beispiel 1 angegebenen Methode ergibt, daß mit 0,1 % Phosphat bereits der Glanz und die Farbe des Pigments vorteilhaft beeinflusst ist, und daß mit 0,5 % Phosphat der gewünschte Grünton und der gute Glanz erreicht ist, und daß höhere Phosphatmengen keine weitere Verbesserung mehr bringen.

Beispiel 4 a bis e

Es werden entsprechend Beispiel 1 Pigmente hergestellt, wobei jedoch in Abweichung zu Beispiel 1 zur Nachbehandlung mit Phosphat die in der folgenden Tabelle aufgeführten Phosphationen-haltigen Substanzen jeweils in einer Menge entsprechend 66 % der stöchiometrischen Menge verwendet werden.

- 15 - 16

Probe	Phosphatquelle
4 a	H_3PO_4
4 b	KH_2PO_4
4 c	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$
5 4 d	$\text{Na}(\text{PO}_3)_x$
4 e	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$

Die Beurteilung der Pigmente entsprechend der in Beispiel
1 angegebenen Methode ergibt, daß die Pigmente unab-
hängig von der Art der verwendeten Phosphatquelle einen
10 guten Glanz und eine kräftige Farbe besitzen.